

⑫日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

23 D 1

昭45-11026

24 A 5

⑩特許公報

23 D 3

④公告 昭和45年(1970)4月21日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑤黄色アゾ系顔料の製造法

※ ⑦発明者 井野倉治

②特 願 昭40-35740

東京都中央区京橋2の6の7

②出 願 昭40(1965)6月17日

東洋インキ製造株式会社内

⑦発明者 橋爪清

⑦出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2の6の6の7

東京都中央区京橋2の6の6の6

東洋インキ製造株式会社内

代 表 者 永島豊次郎

同 柏岡暁

発明の詳細な説明

同所

本発明は低粘度非水性ビヒクルに分散させ、流

同 玉井淳

10 動性の優れた分散体を与える黄色アゾ系顔料の製造法に関する。

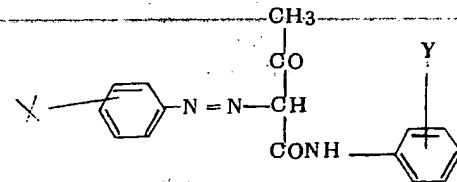
同所

一般式Iで表わされるファストエロー系顔料お

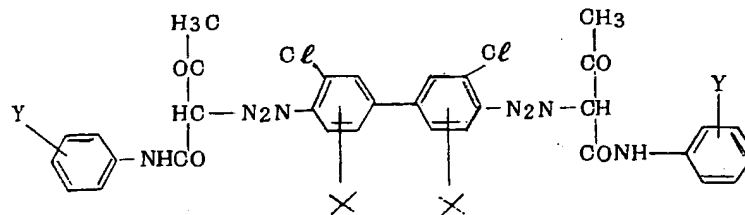
同 山口健

同所

※ よびIIIで表わされるベンジジンエロー系顔料の低



(I)



(III)

(但し、式中XおよびYはH、CH₃、Cl、NO₂およびOCH₃の群から選ばれた1個以上の置換基を意味する)

の低粘度非水性ビヒクル中での分散体、たとえば塗料およびグラビアインキなどは往々高粘度を示し、長期間の貯蔵中ゲル化を生じ、使用困難となる場合がある。

本発明者らは、さきに銅フタロシアニン系顔料の非水性ビヒクル分散体の貯蔵中の粘度上昇を防止するため、銅フタロシアニン系顔料にそれらの

スルホン酸アルカリ土金属塩またはスルホン酸有機アミン塩を混合するのが極めて有効であることを認めた(特公昭39-28884および昭40-4143)。本発明はこの技術をさらに拡張したもので、アセトアセトアリドをカプラーとする上記黄色アゾ系顔料(I)および(III)を低粘度非水性ビヒクル分散体として、優れた流動性を有し、

長期間貯蔵してもほとんど粘度上昇することのない黄色アゾ系顔料の製造法を提供するものである。

すなわち本発明は一般式(I)もしくは(II)で表わされる顔料またはそれらの混合物に(I)または(II)のスルホン酸のアルカリ土金属塩または有機アミン塩を混有せしめることである。さらに詳言すれば、アゾ系顔料(I)または(II)にそれらのスルホン酸アルカリ土金属塩またはスルホン酸有機アミン塩を混合するか、あるいは(I)または(II)の中間体すなわちジアゾ成分またはカップラーにスルホン基-SO₃Hを有するジアゾ成分またはカップラーを混合してカップリングを行い、得られた染料をアルカリ土金属塩または有機アミンでレーキ化することである。

スルホン基を結合する中間体またはスルホン酸塩基を有する顔料の混合量は、過少なれば分散体の流動性向上に効果少く、過大ならば生成被膜の耐アルカリ性を阻害するので、その適量は個々の場合について決定すべきであるが、一般に完成全顔料に対しスルホン酸塩基を有する顔料が5〜20重量%となるように選定するのがよい。また、スルホン基を有する中間体またはスルホン酸塩基を有する顔料の種類とスルホン基を有しない中間体またはスルホン酸塩基を有しない顔料と異種に組合せることにより、目的とする顔料の色相、耐光性および耐溶剤性を調整することができる。この場合も同様に流動性を向上する、つぎに実施例を示す。

実施例 1

熱湯200 cc に3,3'-ジクロロベンジジン塩基58.7 g (0.18モル)を加え、つぎに35%塩酸75 g (0.72モル)を加えてこれを溶解し、氷水を加えて(液量2500 cc)液温を0℃に保ちつつ40%亜硝酸ナトリウム水溶液62 g (0.36モル)を一度に加えてテトラゾ化する。これに活性炭4 gを加えて脱色、濾過し過剰の亜硝酸をスルファミン酸で消去しこれをテトラゾ化液(I)とする。

一方炭酸ナトリウム2 gを水200 cc 中に50℃で溶解し、これにP-トリイジン-m-スルホン酸7.5 g (0.04モル)を加えて溶解し、つぎに35%塩酸10.4 g (0.1モル)を加えてP-トリイジン-m-スルホン酸を析出せしめる。これに氷水を加えて(液量400 cc)液温5℃に保ちつつ、40%亜硝酸ナトリウム水溶液6.9 g

(0.04モル)を加えてジアゾ化し過剰の亜硝酸をスルファミン酸で消去しこれをジアゾ化液(II)とする。

別に水2ℓにカ性ソーダ48 g (1.2モル)を溶解し、これにアセトアセトアニリド78 g (0.44モル)を溶解し、90%酢酸80 gを加え、氷水を加えて液温20℃、液量3ℓに調整し、カップラー液とする。この液に上記ジアゾ化液(II)を5〜10℃で加え、カップリングを行い、ついでテトラゾ化液(I)を0〜5℃で加えてワップリングを行う。約1時間かきまぜた後濾過し、沈殿を5ℓの水に再分散し、炭酸ナトリウムを加えてPH 8.0〜8.5に調整し、ついで10%塩化バリウム水溶液60 gを加え、80℃に加熱後、濾過、水洗、乾燥する。収量130 g。

別に比較のため従来法に従い、上記と同一要領でアセトアセトアニリドとテトラゾ化液(I)のみをカップリングさせ、スルホン酸塩基を含有しない顔料を作る。

このようにして作製した両顔料をそれぞれライムロジン-トルエン系ビヒクル(固形分55%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分7%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)はつぎのようにスルホン酸塩基を含有する顔料はスルホン酸塩基を含有しない従来品に比べ、著しく低粘度である。なお本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	本 顔 料		従 来 品	
	調製時	3 カ月後	調製時	3 カ月後
6 r.p.m.	650 c.p.s.	800 c.p.s.	5240 c.p.s.	6560 c.p.s.
12	387	550	2810	3820
30	225	320	1340	2650
60	158	250	722	2200

実施例 2

例1と同じ要領で3,3'-ジクロロベンジジン塩酸塩55.5g(0.17モル)のテトラゾ化液(I)10をつくる。一方例1と同じ要領でアセトアセトアニライド65.5g(0.37モル)の酢酸溶液を液温20℃、液量2ℓに調整しカップラー液とする。これにテトラゾ化液(I)を0～5℃で加えてカップリングを行い、顔料スラリー(Ⅲ)を得る。別に水300ccに炭酸ナトリウム3gを60℃で溶解し、これにC-酸(2-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼンスルホン酸)13.3g(0.06モル)を溶解し、ついで35%塩酸18.8g

(0.18モル)を加えてC-酸を析出させる。氷水を加えて液温5℃、液量500ccとし、同温度に保ちながら4.0%亜硝酸ナトリウム水溶液1.03g(0.06モル)を加えてジアゾ化し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で消去し、ジアゾ化液(Ⅲ)とする。また別に水300ccにカ性ソーダ6gを加えて溶解し、これにアセトアセト-0-トルイダイド12.6g(0.066モル)を溶解し90%酢酸10gを加えてトルイダイドを析出さ

☆せ、液温25℃、液量600ccに調整する。この液に上記ジアゾ化液(Ⅲ)を加えてカップリング後、濾過し、沈殿を1.5ℓの水に再分散し、炭酸ナトリウムでPH8.0～8.5に調整後50℃に加熱し、バルミチルアミンの酢酸塩15gを水100ccに溶解した液を加えてレーキ化し、顔料レーキ(Ⅳ)とする。これを上記顔料スラリー(Ⅲ)に加え、濾過、乾燥する。収量13.2g。別に比較のため常法に従い上記と同一要領でアセトアセトアニライドとテトラゾ化液(I)のみをカップリングさせ、スルホン酸塩基を有しない顔料を作る。

これら両顔料をニトロセルロース系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分5.5%)の粘度(BM型回転粘度計、24℃)は、つぎのように、スルホン酸塩基を含有する顔料は、スルホン酸塩基を含有しない従来品に比べ、著しく低粘度である。なお本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	本 顔 料		従 来 品	
	調製時	3 カ月後	調製時	3 カ月後
6 r.p.m	1580 c.p.s.	1780 c.p.s.	4300 c.p.s.	6200 c.p.s.
12	982	1130	2380	4300
30 r.p.m	500 c.p.s.	620 c.p.s.	1160 c.p.s.	3200 c.p.s.
60	338	450	686	2560

実施例 3

例1と同じ要領で3,3'-ジクロロベンジジン塩酸塩65.2g(0.2モル)をテトラゾ化し、液量2.8ℓ、液温0～5℃に調整しテトラゾ化液(I)40とする。別に水2ℓに25℃でカ性ソーダ40gを溶解し、これにアセトアセト-p-スルホン酸アニライドカリウム塩11.8g(0.04モル)およびアセトアセトアニライド65.5g(0.37モル)を溶解し、90%酢酸72gを加えてアセト

アセトアニライドを析出せしめ液量2.8ℓ、液温20℃とする。これに上記テトラゾ化液(I)を加えてカップリングを行い、濾過後沈殿を5ℓの水中に再分散し、炭酸ナトリウムを加えてPH8.0～8.5とし60℃に加熱し、10%塩化カルシウム水溶液40gを加えてレーキ化し10分かきまぜたのち、濾過、乾燥する。収量128.5g。

このようにして得られた顔料を例1と同じようにライムロジントルエン系ビヒクル(固形分55

(%)にボールミルで分散(顔料分7%)させたときの分散体の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように例1に示した従来品と比べて著しく低く、また構造粘性をほとんど示さずニュートン流動に近い流動性を示している。また本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	調製時	3カ月後
6 r.p.m.	430 c.p.s.	490 c.p.s.
12	400	450
30	370	410
60	350	390

実施例 4

例1と同じ要領で3,3'-ジクロロベンジジン塩酸塩9.8g(0.03モル)をテトラゾ化し、これをテトラゾ化液(I)とする。別に例3と同じ要領で、アセトアセト-p-スルホン酸アニライドカリウム塩19.5g(0.066モル)を再沈殿させてカップラー液をつくる。これにテトラゾ化液(I)を加えてカップリングを行い、濾過、水洗後、水1.5ℓ中に再分散し、炭酸ナトリウムでpH 8.0~8.5に調整し、60℃に加熱しながら10%塩化カルシウム水溶液60gを加えてレーキ化し顔料スラリー(II)とする。

別に3,3'-ジクロロベンジジンを常法のごとく亜硝酸ソーダでテトラゾ化しこれを酢酸ソーダの緩衝溶液中でアセトアセト-o-トルイダイドとカップリングを行い、顔料スラリー(III)をつくる。顔料スラリー(III)(顔料分300g)に上記顔料スラリー(II)(顔料分34g)を加え、かきまぜた後濾過して乾燥する。収量334g。

本顔料をライムロジントルエン系ビヒクル(回形分55%)にボールミルで分散(顔料分7%)させたときの分散体の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように例1に示した従来品と比べて著しく低粘度である。また本顔料の分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	調製時	3カ月後
6 r.p.m.	700 c.p.s.	800 c.p.s.
12	415	500
30	270	360
60	178	250

実施例 5

4-クロル-2-ニトロアニリン58.7g(0.34モル)に35%塩酸10.5g(1.0モル)を加え、氷水を加えて液温0℃、液量2ℓとする。これに同温度で40%亜硝酸ナトリウム水溶液58.6g(0.34モル)を加えてジアゾ化し、活性炭7gを加えて脱色後濾過し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で除去しジアゾ化液(I)とする。

別に水2ℓに25℃でアセトアセトアニライド65.5g(0.37モル)を加えて溶解し、90%酢酸61.2gを加えて再析出させ、液量2.5ℓ、液温15℃に調整してカップラー液とする。

このカップラー液に上記ジアゾ化液(I)を加えてカップリングを行い、顔料スラリー(II)をつくる。

収量120g。このようにして得られた顔料スラリー(II)に、例2に示したc酸とアセトアセト-o-トルイダイドのカップリング生成物のパルミチルアミン塩である顔料レーキ(IV)10gに相当するスラリーを加え、かきまぜたのち、濾過、乾燥する。収量130g。

別に比較のため、常法に従い、4-クロル-2-ニトロアニリンとアセトアセトアニライドをカップリングさせ、スルホン酸塩基を有しない顔料をつくる。

これら両顔料をニトロセルロース系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分5.5%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように、スルホン酸塩基を含有する顔料は、スルホン酸塩基を含有しない従来品に比べ、著しく低粘度である。なお本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	本 顔 料		従 来 品	
	調製時	3 カ月後	調製時	3 カ月後
6 r.p.m.	1 2 2 0 c.p.s.	1 3 2 0 c.p.s.	5 5 6 0 c.p.s.	7 2 0 0 c.p.s.
1 2	9 3 0	1 0 3 0	3 1 2 0	4 6 0 0
3 0	4 7 5	5 6 0	1 3 6 0	2 8 5 0
6 0	3 2 5	4 0 5	8 7 0	2 3 6 0

実施例 6

例5と同じ要領で4-クロル-2-ニトロアニリン6.9g(0.4モル)をジアゾ化し、ジアゾ化液(I)とする。

一方水2ℓに25℃でカ性ソーダ40gを溶解し、ついでアセトアセト-p-スルホン酸アニライドのカリウム塩1.8g(0.04モル)とアセトアセトアニライド65.5g(0.37モル)を溶解し、90%酢酸72gを加え、液量2.5ℓ、液温15℃に調整し、カップラー液をつくる。このカップラー液に上記ジアゾ化液(I)を加えてカップリング後、濾過、水洗し、沈殿を5ℓの水中に分散し、10%塩化カルシウム水溶液40gを加えてレーキ化し、濾過、水洗、乾燥する。収量140g。

本顔料を例5に示したようにニトロセルロース系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分5.5%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように、例5の従来品に比べ著しく低い。なお、本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	調製時	3 カ月後
6 r.p.m.	1 0 8 0 c.p.s.	1 1 8 0 c.p.s.
1 2	9 7 0	1 0 8 0
3 0	4 9 5	5 8 0
6 0	3 0 8	4 0 0

実施例 7

例5と同じ要領で4-クロル-2-ニトロアニリン6.21g(0.36モル)をジアゾ化し、液量2.5ℓ、液温0～5℃に調整してジアゾ化液(I)とする。

別にスルファニル酸6.9g(0.04モル)を水200ccに加え、炭酸ナトリウム2gを加え50℃でスルファニル酸を溶解する。これに35%塩酸12.5g(0.12モル)および氷水を加え、液

量300cc、液温5℃に調整し、同温度で40%亜硝酸ナトリウム7gを加えてジアゾ化し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で消去する。液量400cc、液温0～10℃に調整し、ジアゾ化液(II)とする。

2ℓの水に20℃でカ性ソーダ40gを溶解し、アセトアセトアニライド76g(0.43モル)を加えて溶解し、90%酢酸72gを加え、アニライドを析出後液量2.5ℓ、液温15℃に調整する。この液に上記ジアゾ化液(II)を加えてカップリングを行い、ついで上記ジアゾ化液(I)を加えてカップリングを行う。濾過、水洗後、5ℓの水中に再分散し、炭酸ナトリウムを加えてpH8.0～8.5に調整したのち、85℃に加熱し、10%塩化バリウム水溶液60gを加えてレーキ化し、濾過、水洗、乾燥する。収量137g。

別に比較のため、常法に従い、4-クロル-2-ニトロアニリンとアセトアセトアニライドのみをカップリングさせて顔料をつくる。

これら両顔料をライムロジントルエン系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分7%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように、スルホン酸塩基を含有する顔料は、スルホン酸塩基を含有しない従来品に比べ、著しく低粘度である。なお、本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とほとんど変化は認められない。

回転数	本 顔 料		従 来 品	
	調製時	3カ月後	調製時	3カ月後
6 r.p.m.	1 7 0 0 c.p.s.	1 8 1 0 c.p.s.	3 7 6 0 c.p.s.	5 7 7 0 c.p.s.
1 2	1 0 8 0	1 1 8 0	3 0 1 0	5 0 2 0
3 0	4 7 6	5 7 0	1 0 3 0	3 0 4 0
6 0	3 2 0	4 0 0	5 7 6	2 1 8 0

実施例 8

例1と同じ要領で、3,3'-ジクロロベンジン塩酸塩55.5g(0.17モル)のテトラゾ化液10ℓの水に再分散し、炭酸ナトリウムでPH 8.0～8.5に調整後50℃に加熱し、アニリン酢酸塩9.2gを水100ccに溶解した液を加えてレーキ化し、顔料レーキ(IV)とする。これを上記顔料スラリー(II)に加え、濾過、乾燥する。収量125g。

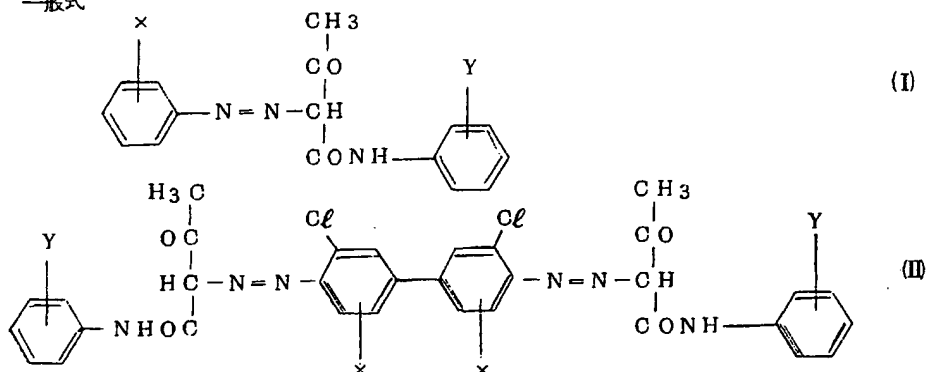
本顔料を例2に示したようにニトロセルロース系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分5.5%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように例2の従来品に比べ著しく低い。なお、本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とはほとんど変化は認められない。

液温25℃に調整する。この液に上記ジアゾ化液(III)を加えてカブリング後、濾過し、沈殿を1.5ℓの水に再分散し、炭酸ナトリウムでPH 8.0～8.5に調整後50℃に加熱し、アニリン酢酸塩9.2gを水100ccに溶解した液を加えてレーキ化し、顔料レーキ(IV)とする。これを上記顔料スラリー(II)に加え、濾過、乾燥する。収量125g。

本顔料を例2に示したようにニトロセルロース系ビヒクル(固形分17%)にボールミルで分散させたときの分散体(顔料分5.5%)の粘度(BM型回転粘度計、25℃)は、つぎのように例2の従来品に比べ著しく低い。なお、本顔料分散体を3カ月間貯蔵したときの粘度は、初期粘度とはほとんど変化は認められない。

回転数	調製時	3カ月後
6 r.p.m.	1 6 0 0 c.p.s.	1 9 0 0 c.p.s.
1 2	1 0 1 0	1 1 2 0
3 0	6 0 0	7 0 0
6 0	4 2 0	4 6 0

1 一般式



(ただし、式中×およびYはH、CH₃、Cl、NO₂およびOCH₃の群から選ばれた1個以上の置換基を意味する)

で表わされる顔料(I)もしくは(II)またはそれらの混合物または有機アミン塩を混和せしめることを特徴化合物に(I)または(II)のスルホン酸のアルカリ土金属 45 とする黄色アゾ系顔料の製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.